

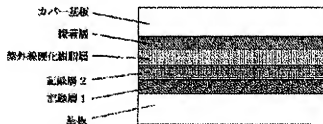
## OPTICAL RECORDING MEDIUM

Patent number: JP2002050076  
Publication date: 2002-02-15  
Inventor: FUJII TOSHISHIGE; HARIGAI MASATO; SHIBAKUCHI TAKASHI; KAGEYAMA YOSHIYUKI  
Applicant: RICOH KK  
Classification:  
- International: B41M5/26; G11B7/24; G11B7/243; B41M5/26; G11B7/24; (IPC1-7): G11B7/24; B41M5/26  
- european:  
Application number: JP20000231816 20000731  
Priority number(s): JP20000231816 20000731

Report a data error here

## Abstract of JP2002050076

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an optical information recording medium having the recording density with an equal capacity to that of a DVD-ROM as a large capacity medium. **SOLUTION:** In the optical recording medium, the recording layer consists of two layers and recording and reproducing are performed by causing interdiffusion between the two layers by irradiation of laser light. The two recording layers are formed from different metals, and the diffusion coefficient of the different metals up to 1000 K is specified to  $\geq 5 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコト* (参考)
G 1 1 B 7/24	5 2 2	C 1 1 B 7/24	5 2 2 D 2 H 1 1 1
	5 1 1		5 1 1 5 D 0 2 9
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	X

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-231816(P2000-231816)

(22) 出願日 平成12年7月31日 (2000.7.31)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 藤井 俊茂

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(73) 発明者 針谷 誠人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

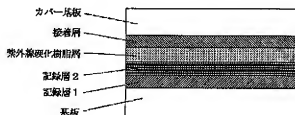
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 光記録媒体

## (57) 【要約】

【課題】 大容量メディアであるDVD-ROMと等容量の記録密度をもつ光学的情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 記録層を二層で構成し、レーザ光照射によってこれら二層間の相互拡散を起こさせて記録・再生を行う光記録媒体であって、二層の記録層を異なる金属で形成し、かつ、該異なる金属間の1000Kまでの拡散係数が $5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 以上のものとした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エネルギービームの照射によって記録層の光学定数を変化させて情報の記録・再生を行う光記録媒体において、該記録層が異なる金属の二層からなり、かつ、これら異なる金属間の1000Kまでの拡散係数が $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 以上であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 請求項1記載の光記録媒体において、二層からなる記録層のうち反射率が高い方の層をエネルギービーム照射側に設けたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項3】 請求項1又は2記載の光記録媒体において、二層からなる記録層がZnを主元素とする層と、Snを主元素とする層との積層で構成されたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項4】 請求項1又は2記載の光記録媒体において、二層からなる記録層がPbを主元素とする層と、Inを主元素とする層との積層で構成されたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項5】 請求項1又は2記載の光記録媒体において、二層からなる記録層がPbを主元素とする層と、Niを主元素とする層との積層で構成されたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項6】 請求項1又は2記載の光記録媒体において、二層からなる記録層がSnを主元素とする層と、Sbを主元素とする層との積層で構成されることを特徴とする光記録媒体。

【請求項7】 請求項1又は2記載の光記録媒体において、二層からなる記録層がGeを主元素とする層と、Snを主元素とする層との積層で構成されたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項8】 請求項1又は2記載の光記録媒体において、二層からなる記録層がNiを主元素とする層と、Crを主元素とする層との積層で構成されたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項9】 請求項1又は2記載の光記録媒体において、二層からなる記録層がNiを主元素とする層と、Mnを主元素とする層との積層で構成されたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項10】 請求項1又は2記載の光記録媒体において、二層からなる記録層がNiを主元素とする層と、Moを主元素とする層との積層で構成されたことを特徴とする光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はエネルギービームの照射により記録層に光学的な変化を生じさせることにより記録・再生が行える光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 レーザービームの照射による記録可能な光記録媒体としてCD-R、DVD-R等の追記型光記

録媒体などがある。これらの光記録媒体はCD-ROMあるいはDVD-ROMと再生互換性があり、小規模の配布メディアや保存用の媒体として使用されているが、大容量メディアであるDVD-ROMと等量の記録密度をもつまでには至っていない。従って、追記型光記録媒体は幅広い普及を図る上でも、高密度記録が行なえ、望ましくは、さらに高密度記録での記録パワーマージンの確保が特に重要な課題である。

【0003】 この高記録密度での記録パワーマージンの確保に関しては、相変化記録材料、合金化可能な2層膜など無機系の記録材料が有効であるが、これらの記録材料では反射率の不足、モジュレーションの不足、あるいは、DVD-ROMなどDPD (Differential Phase Detection) を使用するドライブのトラッキング信号強度が不足する等の問題があった。

【0004】 例えば特開平6-171236号に開示された光記録媒体は、その記録層がAl-Ge二層膜で、熱処理後の反射率が上昇 (low to high) するものであり、ROM互換を行うには問題がある。すなわち、ROM互換を実現する上では、記録膜蒸着 (スパッタ) 後の反射率が40%以上であり、熱処理後の反射率が低下 (high to low) 変化をする反応を示し、かつ、上記60%以上のモジュレーションを得ることが必要である。加えて、前記のAl-Ge二層膜ではこの2つの元素間の拡散係数が小さいため所望の相互拡散が行なわれず、その感度は低いものである。

【0005】 特公平1-19451号、特公平1-19453号、特公平1-19454号、特公平1-19455号、特公平1-19459号に記載された光記録媒体は、その記録層が一層で構成されるIn-Mo、Sn-Pb、Sn-Au、Sn-Mo、Sn-Ge合金等であるが、これらの記録層は反射率が低く、low to high変化のためのROM互換には向いていない。

【0006】 また、特公平1-19450号、特公平1-19452号に記載された光記録媒体は、その記録層がSn-Cu、Sn-Znからなり、low to high変化による記録であるが、反射率が低い、若しくはモジュレーションが低いためROM互換記録媒体とはなりにくい。

【0007】 特許第2538647号に記載された光記録媒体では、low to high変化となるように未記録状態での反射率を上げるため、記録層、光学的干渉層、および光学的反射層を設けて高反射率をもたせようとしているが、干渉層の存在により光記録媒体作成の工程数が増え、コストの引き上げにつながっている。

【0008】 一方、これまでの記録可能な光記録媒体として、基板上に設けられたTeやBi等の低融点の記録膜に対してレーザー光を照射させて孔の形成を行い、孔の有無により記録膜の反射率を変化させて情報の記録を

行う光記録媒体が知られている。この孔の形成により情報を記録する方法では記録膜の表面に直接紫外線硬化樹脂層などの保護層を設けることが出来ず保存性に問題があり、またエササンドイッチなどの特殊な基板を用意しなければならずコスト高になるなどの問題を有していた。

【0009】また、追記型の記録層材料として $Sb_2S_3$ を用いることが提案されている(特開平3-241537号、特開平3-240589号、特開平3-248884号、特開平4-105226号、特開平8-267925号)。これらの提案における光記録媒体では、 $Sb_2S_3$ の熱伝導率の低さを利用して記録レーザー光照射部で蓄熱により温度を上昇させ、これにより基板を變形させて記録ピットを形成する。しかし、これらの提案において、短い波長域で十分な反射率を実現出来ておらず、また、どのような条件が適しているか十分に把握できていないため、線速度に大きく依存する感度の低い材料となっていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来の光記録媒体はそれぞれ個々の問題点を有しており、さらに全般的に存在する問題点としては、反射率を上げれば記録層の温度が上がりにくくなり、これまで反射率40%以上の光記録媒体で十分なモジュレーションと感度を持つものは得られておらず、そのために特にDVD-ROMと同等量の記録密度を有する無機追記型光記録媒体などは製品化に至っていない。

【0011】本発明の課題は、こうした実情の下に、成膜時にROM互換となるに十分な反射率を有し、高感度で高モジュレーション値を有する光記録媒体を安価に提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、上記課題は下記の(1)(2)(3)の条件を満たす記録層を形成することにより実現可能であることを見出した。本発明はそれに基づいてなされたものである。

(1) 互いに熱によって拡散する異なる金属を2層に積層する。

(2) 2層になったこれら異なる金属間の1000Kまでの拡散係数が $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 以上である。

(3) 好ましくは上記(1)(2)を加え、2層のうちの反射率の高い方の膜をエネルギービーム照射側に配置する。

【0013】従って、本発明によれば、エネルギービーム照射によって記録層の光学定数を変化させて情報の記録・再生を行う光記録媒体において、該記録層が異なる金属の2層からなり、かつ、これら異なる金属間の1000Kまでの拡散係数が $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 以上であることを特徴とする光記録媒体が提供される。

【0014】本発明の上記光記録媒体においては、二層からなる記録層のうち反射率が高い方の層をエネルギービーム照射側に配置するのが好ましい。こうした層構成を採用することによって、さらに高い反射率を有する光記録媒体の記録層を得ることができる。

【0015】また、本発明の光記録媒体においては、上記二層からなる記録層を(a)Znを主元素とする層とSnを主元素とする層との積層で構成する、(b)Pbを主元素とする層とInを主元素とする層との積層で構成する、(c)Pbを主元素とする層とNiを主元素とする層との積層で構成する、(d)Snを主元素とする層とSbを主元素とする層との積層で構成する、(e)Geを主元素とする層とSnを主元素とする層との積層で構成する、(f)Niを主元素とする層とCrを主元素とする層との積層で構成する、(g)Niを主元素とする層とMnを主元素とする層との積層で構成する、あるいは(h)Niを主元素とする層とMoを主元素とする層との積層で構成するのが好ましい。これら2種の元素の組合わせて二層の記録層を形成することによって、高い反射率とモジュレーションが得られ、さらにhigh to lowの挙動で書き込みができる高感度でROM互換対応の光記録媒体の記録層が得られる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をさらに詳細に説明する。図1および図2は本発明の光記録媒体の代表的な二例を示すものである。図1の例では、基板の上に二層の記録層が成膜され、この記録層上に紫外線硬化樹脂層が積層され、さらに、この紫外線硬化樹脂層上にカバー基板が接着層によって接着された構造になっている。また図2の例では、図1における記録層と紫外線硬化樹脂層との間に蓄熱層が設けられて構造になっている。

【0017】基板(カバー基板を含む)の材料としては通常、ガラス、セラミックス、あるいは樹脂が用いられ、樹脂基板が成形性の点で好ましい。代表例としてはポリカーボネート、アクリル、エポキシ、ポリスチレン、ポリプロピレン、シリコン、フッ素樹脂、ABS、ウレタンなどが挙げられるが、加工性、光学特性などの点からポリカーボネート樹脂が好ましい。また、基板の形状はディスク状、カード状、あるいはシート状であっても良い。

【0018】記録層1と記録層2とは、好ましくは、ZnとSn、PbとIn、PbとNi、SnとSb、GeとSn、NiとCr、NiとMn、またはNiとMoとの材料の組み合わせで構成されるのが好ましい。このような組み合わせで2種の金属が用いられる理由は、これら異なる金属間の1000Kまでの拡散係数が $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 以上になることのためである。これにより二層で構成された記録層は高いモジュレーションを有し、high to lowの挙動で書き込むことができるようになる。

【0019】蓄熱層はGe、Te、Pb、Se、Sb、Bi、Snなどの材料が適している。これら材料は比熱、熱伝導率とも小さいため、蓄熱層又は記録層の平面向への熱の拡がりがなく、記録層の感度向上に寄与するものである。

【0020】本発明の記録層、蓄熱層はいずれも各種気相成長法、例えばスパッタリング法、電子ビーム法などにより形成できる。これらの膜厚は使用される金属の種類が異なるため一概には決められないが、記録層1および記録層2はいずれも100~400Å、好ましくは200~300Åであり、蓄熱層は100~600Å、好ましくは200~400Åである

(低表面張力元素)

材料	表面張力 (mN/m)	条 件
Ba	276	Ar (720℃)
Cs	67	Ar (62℃)
K	113	Ar (87℃)
P	71	(50℃)
Rb	84	Ar (52℃)
Se	105	Ar (260℃)
Te	178	真空 (475℃)
Bi	393	air (280℃)
Sb	368	真空 (640℃)

【0023】また、記録層1、記録層2及び/又は蓄熱層には、必要に応じて、希土類元素を30atm%以下、好ましくは8~15atm%の範囲で含有させることができる。特に、蓄熱層に希土類元素を含有させるのは効果的である。希土類元素には熱伝導率と比熱を低下させる効果がある。表2のように多くの代表的な希土類

(代表的な希土類元素の特性)

	熱伝導率 (W/cm・K)	比熱 (J/g)	融解熱 (kJ/g-atm)
Dy	0.1008	0.1722	17.22
Ce	0.1092	0.1704	5.04
Sm	—	0.1764	8.82
Eu	—	0.1638	9.24
Tb	—	0.1848	16.38
Er	0.0966	0.168	17.22
Yb	—	0.147	7.56

【0025】紫外線硬化樹脂層 (厚さ0.1~2μm) は、紫外線硬化樹脂液を例えばスピコート法で記録層2上に塗布し、紫外線照射して形成する。カバー基板が接着剤を用いて紫外線硬化樹脂層上に貼着して、図1に示す光記録媒体が得られる。

【0026】また、本発明の記録は未記録状態で記録層の反射率はROM互換となるに十分な反射率を示す必要があり、その最低値である40%以上であることが望まれる。逆にその反射率が75%以上となると熱伝導率や比熱が本発明のような材料を用いても記録、すなわち、反射率を低下させることはできなくなる。

【0027】

【実施例】次に実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

【0021】記録層1、記録層2及び/又は蓄熱層には、必要に応じて、低表面張力元素を20atm%以下、好ましくは5~10atm%の範囲で含有させることができる。低表面張力材料は表1に示されるものがあり、これらの元素を添加により、ディスク特定の指標となっているジッタ値を低下させることができるようになる。これは材料の表面張力を低下させることにより記録時の形成されたビットの端部をきれいにする効果が現われているものと思われる。

【0022】

【表1】

は非常に小さな熱伝導率と比熱を有しており、また、これらの元素を本発明の記録層1、記録層2、蓄熱層に含有させても反射率などの特性を劣化させることはほとんどなく、感度の向上が図れる。

【0024】

【表2】

【0028】実施例1

ピッチ0.74μm、深さ400Åの溝付き、厚さ0.6mm、直径Φ120mmのポリカーボネート樹脂製基板上に本発明の樹脂層1としてZn(300Å)、記録層2としてSn(300Å)を順次スパッタ法により積層し、その上に紫外線硬化樹脂液をスピコートして紫外線照射により紫外線硬化樹脂層 (厚さ1μm) を形成した。続いて、この紫外線硬化樹脂層とカバー基板 (厚さ0.6mm) とを接着剤を用いて接着し、光記録媒体を作成した。評価条件は、記録線速3.5m/s、線密度=0.4μm/bit、波長635nm、NA=0.6である。この光記録媒体の拡散係数、反射率、モジュレーションおよび感度の結果を表3に示す。なお、拡散係数は「金属ハンドブック」で調査した。表3中、感度は

◎：極めて良好、○：良好、△：やや不良、×：不良を示す。

【0029】実施例2～8

記録層1、記録層2の金属を変えた以外は実施例1と同様にして光記録媒体を作成し、これを実施例1と同様に評価した。結果をまとめて表1に示す。

【0030】

【表3】

記録層1	記録層2	拡散係数( $m^2/s$ )	反射率(%)	モジュレーション(%)	評価
1 Zn	Sn	$8.4 \times 10^{-4}$	52	80	◎
2 In	Pb	$3.3 \times 10^{-3}$	58	82	◎
3 Ni	Pb	$6.3 \times 10^{-5}$	55	85	◎
4 Sn	Sb	$7.3 \times 10^{-3}$	49	75	◎
5 Sn	Ge	$8.1 \times 10^{-5}$	48	71	◎
6 Ni	Cr	$1.1 \times 10^{-4}$	54	72	◎
7 Ni	Mn	$7.5 \times 10^{-4}$	55	71	◎
8 Ni	Mo	$3 \times 10^{-4}$	55	74	◎

【0031】比較例1～8

記録層1をGe(300Å)、記録層2をAl(300Å)とした以外は実施例1と同様にして比較の光記録媒体を作成し、これらの拡散係数、反射率、モジュレーションおよび感度の結果を表4に示す。また同様に拡散係数

が $5 \times 10^{-5} m^2/s$ 以下の組み合わせも比較例として示す。

【0032】

【表4】

記録層1	記録層2	拡散係数( $m^2/s$ )	反射率(%)	モジュレーション(%)	感度
1 Ge	Al	$4.8 \times 10^{-6}$	15	82	△
2 Al	Ge	$4.8 \times 10^{-6}$	41	90	×
3 Ni	Zn	$4.3 \times 10^{-6}$	55	85	△
4 Zn	In	$1.4 \times 10^{-5}$	51	46	○
5 Cu	1% Pb	$7.9 \times 10^{-7}$	56	10	×
6 1% Sn	1% Pb	$1.8 \times 10^{-9}$	51	22	×
7 Zn	1% Pb	$1.8 \times 10^{-8}$	48	28	△
8 Au	In	$9 \times 10^{-7}$	65	8	×

【0033】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、媒体にレーザーなどを照射させることによってその記録層の光学定数を変化させて情報の記録、再生を行う光記録媒体において、該記録層が異なる金属の2層からなり、これら異なる金属間の1000Kまでの拡散係数が $5 \times 10^{-6} m^2/s$ 以上であることにより、高いモジュレーションを有し、high to lowの挙動で書き込みができる高感度でROM互換対応の光記録媒体記録層が得られた。

【0034】請求項2の発明によれば、2層の記録層のうち反射率が高い方をレーザー側に配置することにより、さらに高い反射率の光記録媒体記録層が得られた。

【0035】請求項3～10の発明によれば、光記録媒体の記録層を①Znからなる層とSnからなる層の2層で構成した、②Pbからなる層とInからなる層の2層

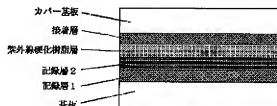
で構成した、③Pbからなる層とNiからなる層の2層で構成した、④Snからなる層とSbからなる層の2層で構成した、⑤Geからなる層とSnからなる層の2層で構成した、⑥Niからなる層とCrからなる層の2層で構成した、⑦Niからなる層とMnからなる層の2層で構成した、または⑧Niからなる層とMoからなる層の2層で構成したことにより、高い反射率とモジュレーションを有し、high to lowの挙動で書き込みができる高感度でROM互換対応の光記録媒体記録層が得られた。

【図面の簡単な説明】

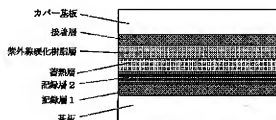
【図1】本発明の光記録媒体の代表的な一例を示す図。

【図2】本発明の光記録媒体の他の代表的な一例を示す図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 芝口 孝

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 影山 喜之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

Fターム(参考) 2H11 EA03 EA33 FA02 FB05 FB06

FB07 FB09 FB16 FB19 FB23

5D029 HA05 HA07 JA01 JB05 JB17

JC02 JC20